

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-187233

(P2002-187233A)

(43)公開日 平成14年7月2日(2002.7.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 2	B 3 2 B 15/08	F 4 F 1 0 0
15/20		15/20	1 0 2 Z 5 H 0 1 1
H 0 1 M 2/02		H 0 1 M 2/02	5 H 0 2 9
			F
			K
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-191656(P2001-191656)	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成13年6月25日(2001.6.25)	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(31)優先権主張番号	特願2000-313311(P2000-313311)	(72)発明者	河合 英夫 東京都港区芝大門1-13-9 昭和電工株式会社内
(32)優先日	平成12年10月13日(2000.10.13)	(74)代理人	100070378 弁理士 菊地 精一
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 電子部品ケース用包材

(57)【要約】

【課題】 加工性、強度的も優れており、アルミニウム箔と樹脂層との接着性も高く、耐水蒸気透過性、ヒートシール性に優れ、電解液などにも侵されることのない電子部品ケース用包材及びそれを用いた電池の提供。

【解決手段】 外層から順に、耐熱性樹脂延伸フィルム層、アルミニウム箔層および熱可塑性樹脂未延伸フィルム層を必須とする電池ケース用包材において、アルミニウム層と未延伸フィルム層の間に、ヒンダードアミン基、シクロアルキル基およびベンゾトリアゾール基から選ばれる少なくとも一種の有機基を有するアクリル系ポリマー層を設けてなる電池またはキャパシタ等の電子部品ケース用包材及び該電子部品ケース用包材を深絞り成形または張り出し成形により成形したケースを用いてなるリチウム電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外層から順に、耐熱性樹脂延伸フィルム層、アルミニウム箔層および熱可塑性樹脂未延伸フィルム層を必須とする電子部品ケース用包材において、アルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間にアクリル系ポリマー層を設けてなる電子部品ケース用包材。

【請求項2】 アクリル系ポリマー層のポリマーが、ヒンダードアミン基、シクロアルキル基およびベンゾトリアゾール基から選ばれる少なくとも一種の有機基を有するポリマーである請求項1に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項3】 アクリル系ポリマー層のポリマーが、アクリルポリオールをイソシアネート架橋したポリマーである請求項1または2に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項4】 アルミニウム箔層として、純アルミニウム系またはアルミニウム-鉄系合金の厚さ7～100 μ mの0材を用いた請求項1～3のいずれか1項に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項5】 耐熱性樹脂延伸フィルム層として、厚さ9～50 μ mのポリアミドまたはポリエステル延伸フィルムを用いた請求項1～4のいずれか1項に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項6】 耐熱性樹脂延伸フィルムは、4方向（0°，45°，90°，135°）の引張強度が150N/mm²以上、引張伸びが80%以上である請求項5に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項7】 熱可塑性樹脂未延伸フィルム層として、ポリエチレン、ポリプロピレンもしくはオレフィン系共重合体またはそれらの酸変性物あるいはアイオノマーから選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂未延伸フィルムを用いた請求項1～6のいずれか1項に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項8】 電子部品ケースが電池ケースまたはキャパシタケースである請求項1ないし7のいずれか1項に記載の電子部品ケース用包材。

【請求項9】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の電子部品ケース用包材を、深絞り成形または張り出し成形により成形したケースを用いてなるリチウム電池

【請求項10】 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の電子部品ケース用包材を、深絞り成形または張り出し成形により成形したケースを用いてなるキャパシタ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は電子部品のためのケース、特に軽量、小型の高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池、ポリマー電池のような高性能二次蓄電池のケースに使用可能な耐水蒸気透過性、耐電解液透過性、成形性、ヒートシール性に優れた電子部品ケース用包材及びそれを用いて成形された電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、音声機器、映像機器などの電子機器は、小型化、軽量化、薄型化が進み、とりわけOA分野においては、パソコンのようにデスクトップ型からノートブック型、手帳タイプへ、更にメモリーもメモリーカードの開発もあり、またこれらも携帯電話との接続化など目まぐるしい展開が行われつつある。このような電子機器の小型化、軽量化にともない、これらの電子機器用の二次蓄電池、キャパシタなどもまた高性能化、軽量化、移動性能の向上が要求されている。このような要望にこたえるために、二次蓄電池においても従来の鉛蓄電池からニッケル-カドミウム電池へ、さらには高エネルギー密度を有するリチウム電池へと変わり、現在はリチウムイオン二次電池、ニッケル-水素二次電池などがその主流になり、その開発が急速に行われている。さらにハイブリッド車の電源にも使えるとされる高体積エネルギー密度、大電流充放電や充放電サイクルに強い電気二重層コンデンサなども実用化されつつある。

【0003】 二次蓄電池は、放電・充電を行うことが必要であり、このような充・放電を繰り返しながら使用することになる。この場合充電時に、水分などの混入により使用する電解液、有機溶媒などが加水分解を起こしたり、あるいは酸素や水分が外気から侵入して正極活物質、負極活物質、導電性高分子などを変質、分解するなどの問題があるので、電子部品ケースそのものの密閉性は極めて高く維持することが要求されている。また非水系電解液を使用する電気二重層コンデンサなどの電子部品においても同様な要求がある。このような軽量性、密閉性の要求に応えるため、電子部品ケース用包材に熱可塑性樹脂-アルミニウム箔のラミネート材を使用するものが見受けられる。例えば、特開昭59-173944号公報にはアルミニウム薄膜を樹脂フィルムで被覆するかまたはアルミニウム薄膜を挟み込んだ樹脂フィルムを使用した電子部品ケース用包材の提案があり、特開平8-83596号公報には薄型カード電池用の包材として、ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンのラミネートを使用する提案がある。

【0004】 また特開平9-213285号公報には、内部層として少なくとも1層のアルミニウム箔層を有する多層構造のプラスチックシートを筒状に加工した電子部品ケース用包材の提案がある。更に特開平10-157008号公報には、ポリエチレン/アルミニウム箔/ホットメルト/延伸ポリエステルなる構成のラミネートフィルムが開示され、該ラミネートフィルムは熱成形して電池ケースとする提案がなされている。なおここに用いるポリエステルフィルムは熱成形性の良好な、共重合ポリエステルの延伸ポリエステルフィルムを用いることが好ましいとされている。

【0005】 しかし特開昭59-173944号記載の包材は、実施例によれば厚さ20ミクロンのアルミニウム箔の両面を、厚さ100ミクロンのポリエチレン層で

挟み込んだラミネート材の端面を熱圧着したもので、シールは包材同士のヒートシールによって接合しているものであり、また特開平8-83596号公報記載の包材は、薄型カード電子部品ケース用包材であって、電池の発電要素の外周部に大きな封止部（電池内部に空気、水分が侵入しないように外装材同士をヒートシールしている部分）を必要とするなど、これらの封止部の占める面積、体積が電池全体に対して大きな割合を占めるため電池の体積エネルギー密度を上げることに障害となることが避けられない。

【0006】また特開平9-213285号公報記載の包材は、アルミニウムラミネート材を筒状に加工した後、発電要素を挿入し、その上部及び下部の開口部をヒートシールまたは接着剤によりシールする点において、封止部面積をほぼ半分程度に小さくしたため、前記の薄型カード電子部品ケース用包材に比して体積エネルギー密度は大幅に向上はしているがまだ不十分といわざるを得ない。更に特開平10-157008号公報記載の包材は熱成形することを前提に構成されており、内面フィルムにポリエチレンを用いているため高温での接着強度が要求される電池の高温保存試験（安全性試験）を満足するのは困難であり、熱成形のために成形加工用ポリエステルフィルムは共重合ポリエステルフィルムを好ましいとしている。一方、延伸ポリエステルフィルムは接着性が劣り、熱成形時には熱収縮するだけでなく、通常のドライラミネート用接着剤では接着力が低下するので、ホットメルト系接着剤を使用することが必須とされるなどの問題がある。

【0007】また従来塩化ビニル樹脂カバーを設けたアルミニウムケースであったのが、熱可塑性ナイロン樹脂ラミネート-アルミニウム材（特開平08-001857号公報）、熱可塑性ポリエステル樹脂塗装アルミニウム材（特開平09-275043号公報）を用いるなど、軽量化、塩化ビニル樹脂不使用化を目的とした材料の開発が進んでいる。さらに、表面を粗面化したアルミニウムの粗面下面に化成皮膜を設け、さらに該皮膜上に有機樹脂皮膜を設けたキャパシタケース材の提案（特開2001-011658号公報）もなされている。

【0008】電子機器の小型化、薄型化された電子機器ケース内に使用できる体積エネルギー密度の高い電池とするためには、プリント基板その他の部品などが充填された残りに形成される狭い空間に合わせ、デッドスペースがなく充填できる電池ケースあるいはキャパシタケースなどの電子部品ケースの形状が要求される。このためには全体的に薄型でシャープな形状の電池ケースとすることが必要となるため、アルミニウム箔ラミネート材はできるだけ薄肉で、シャープな形状の成形が可能となる包材が必要となる。このような観点から見ると、上記従来技術の電池ケース用の材料はポリエチレン（100 μ m）／アルミニウム（20 μ m）／ポリエチレン（10

0 μ m）あるいはポリプロピレン（100 μ m）／アルミニウム（20 μ m）／ポリプロピレン（100 μ m）などの構成であり、これらは成形性の良い材料とは言えずそのままでは使用はできない。

【0009】一方包材の強度を高め、その加工性を改善しながら包材の厚さを薄くしてシャープな形状のケースとするべく、表面から耐熱性樹脂延伸フィルム／アルミニウム箔／ポリオレフィンもしくは酸変性ポリオレフィンまたはアイオノマー樹脂からなる電子部品ケース用包材の提案もある。この電子部品ケース用包材は薄くて成形性が良く、上記の問題点を殆ど解決したものであったが、ポリオレフィンもしくは酸変性ポリオレフィンまたはアイオノマー樹脂がリチウム電池の非水電解液の浸透を確実に防止せずアルミニウム箔が侵される危険があること並びにポリオレフィン樹脂の場合にはアルミニウム箔との接着性が弱いなどの問題がありこの改善が必要となっていた。同様な問題は非水電解液を使用するキャパシタケースにおいても必要であった。

【00010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、張り出し成形、深絞り成形などの加工性が優れていてシャープな形状の成形が可能であり、強度的にも優れており、アルミニウム箔と樹脂層との接着性も高く、耐水蒸気透過性、ヒートシール性に優れ、腐食性の電解液などにも侵されることのない電子部品ケース用包材及びそれを使用した小型であり、体積エネルギー密度が高い蓄電池やキャパシタ等のための電子部品ケース用包材およびそれを用いた電池またはキャパシタのための電池ケースの開発を目的とする。

【00011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、アルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間にアクリル系ポリマー層を設けることで目的を達成し、さらに、特定の構造を有するヒンダードアミン基、シクロアルキル基およびベンゾトリアゾール基から選ばれた少なくとも1種の有機基を有するポリマーが著しい効果を奏することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、[1] 外層から順に、耐熱性樹脂延伸フィルム層、アルミニウム箔層および熱可塑性樹脂未延伸フィルム層を必須とする電子部品ケース用包材において、アルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間にアクリル系ポリマー層を設けてなる電子部品ケース用包材。

【00012】[2] アクリル系ポリマー層のポリマーが、ヒンダードアミン基、シクロアルキル基およびベンゾトリアゾール基から選ばれる少なくとも一種の有機基を有するポリマーである上記[1]に記載の電子部品ケース用包材、[3] アクリル系ポリマー層のポリマーが、アクリル系ポリオールをイソシアネート架橋したポリマーである上記[1]または[2]に記載の電子部品

ケース用包材、〔4〕 アルミニウム箔層として、純アルミニウム系またはアルミニウム－鉄系合金の厚さ7～100 μ mのO材を用いた上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の電子部品ケース用包材、〔5〕 耐熱性樹脂延伸フィルム層として、厚さ9～50 μ mのポリアミドまたはポリエステル延伸フィルムを用いた上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の電子部品ケース用包材、

【0013】〔6〕 耐熱性樹脂延伸フィルムは、4方向(0°, 45°, 90°, 135°)の引張強度が150N/mm²以上、引張伸びが80%以上である上記〔5〕請求項5に記載の電子部品ケース用包材、

〔7〕 熱可塑性樹脂未延伸フィルム層として、ポリエチレン、ポリプロピレンもしくはオレフィン系共重合体またはそれらの酸変性物あるいはアイオノマーから選ばれる少なくとも一種の熱可塑性樹脂未延伸フィルムを用いた上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の電子部品ケース用包材、

【0014】〔8〕 電子部品ケースが電池ケースまたはキャパシタケースである上記〔1〕ないし〔7〕のいずれかに記載の電子部品ケース用包材、〔9〕 上記

〔1〕ないし〔7〕のいずれかに記載の電子部品ケース用包材を、深絞り成形または張り出し成形により成形したケースを用いてなるリチウム電池、および〔10〕 上記〔1〕ないし〔7〕のいずれかに記載の電子部品ケース用包材を、深絞り成形または張り出し成形により成形したケースを用いてなるキャパシタ、を開発することにより上記の課題を解決した。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の電子部品ケース用包材は、張出し成形または深絞り成形などの冷間(常温)プレス成形法により加工可能な性能を有する包材であり、包材総厚が薄いにもかかわらず強度が高く、張出し成形または深絞り成形等の成形法(以下これらの成形法を「プレス成形法」という。)においてもシャープな成形が可能であり、かつアルミニウム箔と樹脂層の接着が確実であり、さらに耐水蒸気透過性、耐電解液透過性が改善され、成形時にアルミニウム箔のネッキングによる破断の発生が防止されたアルミニウム箔ラミネート材である。

【0016】対象となる電池としては、特に腐食性の高い電解液を使用し、かつ水分や酸素の侵入を極度に嫌うリチウムイオン電池、ポリマー電池あるいはニッケル－水素電池に最も適しているが、それ以外の軽量化、小型化を必要とする一次電池、二次電池などにおいても、電子部品ケースとして軽量で、シャープな形状の成形性が要求される場合には本電子部品ケース用包材を使用することができる。またキャパシタとしては各種電解コンデンサ、特に最近飛躍的に大容量化され、高体積エネルギー密度、急速充放電を繰り返しても長寿命であり、低公害のエネルギー源として注目されている電気二重層コン

デンサ用の包材として使用することができる。

【0017】本発明の電子部品ケース用包材に使用するアルミニウム箔の材質としては加工性があれば特に制限がないが、プレス成形の容易性から好ましくは純アルミニウム系またはアルミニウム－鉄系合金、たとえばAA-8021, AA-8079、厚さとしては加工性の確保及び酸素や水分のケース内への侵入を防止するバリア性確保のために7～100 μ m、好ましくは15～80 μ mのO材(軟質材)を使用する。7 μ m未満の厚さにおいては、プレス成形時においてアルミニウム箔の破断が起きやすくなり、また破断しない時でもピンホール等が発生しやすいため酸素や水分の侵入の危険性が高くなる。一方100 μ mを超える厚さにおいては、成形時の破断の改善効果もまたピンホール発生防止効果も特に改善されるわけでないのでこれ以上に包材総厚を厚くする事は、ケースの重量を増し、電池としたときの体積エネルギー密度を低下させるだけでしかないので、ケースのサイズにもよるが避けることが望ましい。

【0018】これらのアルミニウム箔は、耐薬品性を向上させることおよび樹脂フィルムとの接着性を改善する目的でクロム系、ノンクロム系(たとえばジルコニウム系)の表面処理を行うことが好ましい。なおこのアルミニウム箔には、樹脂フィルムとのラミネート接着性能を向上させる目的で、さらにシランカップリング剤、チタンカップリング剤等のアンダーコート、あるいはコロナ放電処理等の前処理を行ってもよい。

【0019】電子部品ケース用包材では、成形時のアルミニウム箔のネッキングによる破断を防止し、薄肉で、シャープな形状の成形を行うため、耐熱性樹脂二軸延伸フィルムをアルミニウム箔の少なくとも片面にドライラミ接着剤などで直接ラミネートしておくことが必要である。この場合の耐熱性樹脂としては強度が高く、伸びが大きく、かつ軟質であるポリアミド(ナイロン)またはポリエステル、ポリイミド、ポリプロピレン等のフィルム、好ましくは二軸延伸ポリアミドフィルムを使用することである。このポリアミドフィルムまたはポリエステルフィルムは強度及び伸びが高く、方向性の少ないものが好ましい。このポリアミドフィルムまたはポリエステルフィルムを外層材としてアルミニウム箔に直接ラミネートすることにより成形時のアルミニウム箔のネッキングを効果的に抑制することができ、深く、シャープな形状の成形体を得ることが可能となる。

【0020】この場合のフィルムの厚さとしては、9～50 μ m、好ましくは12～30 μ mが必要である。9 μ m未満ではシャープな成形を行う時に、延伸フィルムの伸びが不足し、アルミニウム箔にネッキングを生じ、アルミニウム箔破断による成形不良を起こしやすい。一方50 μ mを超える厚さでは形状維持の強度は向上するとしても、特に破断防止やシャープな形状の成形性の効果が向上するわけではなく、体積エネルギー密度を低下さ

せるだけである。

【0021】この耐熱性樹脂延伸フィルムは、4方向（0°、45°、90°及び135°）の引張強さが150N/mm²以上、好ましくは200N/mm²以上あり、かつ4方向の引張伸びが80%以上、好ましくは100%以上あるような機械性性質を有するものを使用する。このような耐熱性延伸フィルムを用いる時は、共重合フィルムでなくともシャープな成形ができる。特に4方向の引張強さが200N/mm²以上、引張伸びが100%以上の耐熱性樹脂延伸フィルムを用いる時はよりシャープな形状が安定して成形できる。

【0022】これら耐熱性樹脂延伸フィルムの4方向のうちいずれかの方向の引張強度が150N/mm²未満であるか、または4方向のうちいずれかの方向の伸びが80%未満である時は、シャープな形状の成形時に、成形品コーナー部で包材の破れ（アルミニウム箔の破断）が生じることがある。これらの耐熱性樹脂延伸フィルムのうち、ポリアミドフィルムはポリエステルフィルムに比較して伸びが大きいので、より成形高さが深い形状の電池ケースをプレス成形する場合にはポリアミドフィルムの方が有利である。本発明においては機械的性質の方向性の少ないポリアミドフィルムまたはポリエステルフィルムをウレタン系ドライラミネート接着剤でアルミニウム箔に直接ラミネートすることで、冷間プレス成形（張出または深絞り成形）で十分にシャープな成形が可能となることを見出したものである。

【0023】また電子部品ケース用包材の内層材として使用するポリエチレン、ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン-アクリレート共重合体またはアイオノマー樹脂などの熱可塑性樹脂未延伸フィルム（以下これらのフィルムを「未延伸フィルム等」という。）は、腐食性の強いリチウムイオン二次電池等の電解液等に対する耐薬品性を向上させること、及び包材にヒートシール性を付与し、ケースの密封性を維持するために使用するものである。

【0024】この熱可塑性樹脂未延伸フィルム等として、ポリエチレン（高密度、中密度、低密度ポリエチレンまたは線状低密度ポリエチレンおよび少量の α オレフィンとの共重合体を含む：PE）、ポリプロピレン（少量のエチレンや他の重合性モノマーとの共重合体も含む：PP）、無水マレイン酸等による変性ポリエチレン（変性PE）、無水マレイン酸等による変性ポリプロピレン（変性PP）あるいはエチレンとアクリル酸、アクリル酸エステルとの共重合体（EAA）またはアイオノマー樹脂あるいはそれらのブレンド組成物などの未延伸フィルム等を使用する。これをアルミニウム箔にアクリル系ポリマー層を介してラミネートすることが必要である。この場合電池として使用する環境条件から耐熱性の高いPP、変性PPが好ましい。またキャパシタとして使用する場合は、端子に対するヒートシール時の流動性

の点で線状低密度ポリエチレンが好ましい。

【0025】これらのPP、変性PP、EAA樹脂は高温におけるシール強度が高いので、電池の高温保存試験（安全性試験）における漏れ、膨れ、破裂などの不具合を起こす可能性が少ないために優れている。高温での安全性の観点からは、ポリプロピレン（融点140～170℃）が最も優れている。一方、変性PE、変性PP、EAAあるいはアイオノマー樹脂の3種の樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン等に比して金属（端子）に対する接着性が良好であり、このためデラミネーションなどの危険は少ない。

【0026】したがって、高温安全性を重要視した時はPPを、安全性と金属への接着性のバランスを必要とする時は変性PE、変性PP、EAAまたはアイオノマー樹脂を選択してラミネートすることが好ましい。これらの樹脂は共に耐薬品性（耐電解液性）、形状維持性（剛性）を満足すると共に包材にヒートシール性を付与する。

【0027】これらの未延伸フィルムの厚さとしては、10～70 μ m、好ましくは20～55 μ mの厚さが必要である。10 μ m未満の厚さでは、成形した後の厚さが薄く、ピンホールが発生しやすくなり、電解液等に対する耐食性が低下する危険がある。一方70 μ mを超える厚さのフィルムを使用しても耐薬品性、ヒートシール性が向上するわけでないので単に体積エネルギーを低下するだけである。

【0028】本願発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、アルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間にアクリル系ポリマー層を設けることで、目的を達成し、さらに、特定の構造を有するヒンダードアミン基、シクロアルキル基およびベンゾトリアゾール（紫外線吸収性）基から選ばれる少なくとも1種の有機基を有するポリマーが著しい効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、水蒸気透過性、耐電解液透過性、成形性、ヒートシール性に優れた電子部品ケース用包材を提供することにある。

【0029】本発明においてアルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間に設けるアクリル系ポリマー層のポリマーは、（メタ）アクリルモノマーを50質量%以上含む成分を重合して得られる。（メタ）アクリルモノマーを80質量%以上含むことがさらに好ましい。

【0030】重合性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、水酸基含有重合性モノマー、重合性不飽和カルボン酸モノマー、スルホン酸基含有重合性モノマー、酸性リン酸エステル系重合性モノマー、エポキシ基含有重合性モノマー、窒素含有重合性モノマー、ハロゲン含有重合性モノマー、芳香族系重合性モノマー、ビニルエステル、ビニルエーテル、シアノ基含有重合性モノマー、ケイ素系モノマー、イソシアネート基含有モノマー、多官能性モノマー、その他のモノ

マー等を挙げることができ、これらの群から選ばれた少なくとも1種を使用する。

【0031】(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル基含有モノマー、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、*n*-ラウリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、*n*-ステアリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-(アセトアセトキシ)エチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、*n*-ステアリルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(商品名AAEM、イーストマン)、フェノキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0032】水酸基を有するアクリルモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート(商品名4HBA、三菱化学)、 α -ヒドロキシメチルエチルアクリレート、 α -ヒドロキシメチルアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシアクリレート(商品名プラクセルFシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシメタクリレート(商品名プラクセルFシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0033】酸性官能基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロ

トン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、カルボキシル基末端カプロラクトン変性アクリレート、カルボキシル基末端カプロラクトン変性メタクリレート(商品名プラクセルFMAシリーズ、ダイセル化学工業(株)製)、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、2-アクリロイルオキシエチルアジッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアジッドホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアジッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアジッドホスフェート等を挙げることができる。

【0034】ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、シクロヘキサノカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、オクチル酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等を挙げることができる。

【0035】シラン化合物モノマーとしては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチルメタクリレートハロゲン、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ヘプタドデカフルオロデシルアクリレート、 β -(パーフロロオクチル)エチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタドデカフルオロデシルメタクリレート、 β -(パーフロロオクチル)エチルメタクリレート、トリプロモフェノール3EO付加メタクリレート、トリプロモフェニルメタクリレート等を挙げることができる。

【0036】フッ素原子を含有するモノマーとしては、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パーフロロオクチルエチルメタクリレート等を挙げることができる。

【0037】窒素含有重合性モノマーとしては、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリ

ロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、市販の反応性HALSとしては、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87(旭電化工業(株)製)、FA-711MM、FA-712HM(日立化成工業(株)製)等のヒンダードアミン基含有モノマー；

【0038】2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-5-メトキシ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-5-シアノ-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-5-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)-3'-tert-ブチルフェニル]-4-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール基含有モノマー；

【0039】アクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、エトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メタクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のアクリルアミド類；2-メタクロイルオキシエチルイソシアネート(商品名カレンズMOI、昭和電工(株))、メタクロイルイソシアネート

(商品名MAI、日本ペイント(株))、m-イソプロペニル-α, αジメチルベンジルイソシアネート(商品名m-TMI、武田薬品工業(株))等のイソシアネート基含有モノマー；

【0040】イミドアクリレート、イミドメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート4級化物、ジメチルアミノエチルメタクリレート4級化物、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノエチルメタクリレート硫酸塩、モルホリンEO付加メタクリレート、N-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルサクシンイミド、N-ビニルメチルカルバメート、N, N-メチルビニルアセトアミド等を挙げることができる。

【0041】多官能重合性モノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ポリエチレングリコール#1000ジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパンジアクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパンジアクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパンジアクリレート、2,2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパンジアクリレートEO変性ビスフェノールAジアクリレート、PO変性ビスフェノールAジアクリレートトリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性ビスフェノ

ールAジアクリレートトリメチロールプロパントリメタクリレート、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパンジメタクリレート等を挙げることができる。

【0042】ビニルエーテルとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニル-n-アミルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル、ビニル-n-オクタデシルエーテル、シアノメチルビニルエーテル、2, 2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-クロルエチルビニルエーテル、 β -ジフルオロメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ジビニルエーテル、ジビニルアセタール等を挙げることができる。

【0043】エポキシ基含有重合性モノマーとしては、グリシジルアクリレート、 α -メチルグリシジルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(商品名CYCLOMER A200、ダイセル化学工業(株)製)、グリシジルメタクリレート、 α -メチルグリシジルメタクリレート(商品名M-GMA、ダイセル化学工業(株)製)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名CYCLOMER M100、ダイセル化学工業(株)製)を挙げることができる。その他のモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、マクロマーであるAS-6、AN-6、AA-6等の化合物(東亜合成化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0044】ポリマーにヒンダードアミン基を導入するには、前記ヒンダードアミン基含有モノマーを共重合する。このヒンダードアミン基含有モノマーの1種または2種以上を重合に際して使用する。ポリマーにシクロアルキル基を導入するには、前記シクロアルキル基含有モノマーの1種以上を共重合する。ポリマーにベンゾトリアゾール基を導入するには、前記ベンゾトリアゾール基含有モノマーを共重合する。このベンゾトリアゾール基含有モノマーの1種または2種以上を使用することができる。

【0045】上記ヒンダードアミン基含有モノマーを共重合したアクリル系ポリマー層は、アルミニウム箔および未延伸フィルムとの接着性を強化する性能を与える。上記のシクロアルキル基含有モノマーを共重合するときにはアクリル系ポリマー層に耐水蒸気透過性および耐水性を付与する。また、上記のベンゾトリアゾール基含有モノマーを共重合するときにはアクリル系ポリマー層に耐水蒸気透過性および耐水性を付与する。尚、これらのモノマーの含有量については、特に規定するものではないが、各モノマー成分の含有比率は、ヒンダードアミン基含有モノマーの含有量が0.1~10.0重量%、シク

ロアルキル基含有モノマーの含有量が5.0~97.8重量%、ベンゾトリアゾール基含有モノマーの含有量が0.1~50.0重量%、その他の重合性モノマーの含有量が2.0~94.8重量%の範囲内において、ポリマー100重量%を構成することが好ましい。

【0046】なお本発明のアクリル系ポリマー層のポリマーにあつては、本発明の電池用包装材としての良好な物性のためには、シクロアルキル基を持つモノマーを少なくとも成分として含有するモノマー成分を用いて重合して得られたシクロアルキル基を有するアクリル系ポリマーであることが好ましい。さらに好ましくは、シクロアルキル基を持つモノマーとヒンダードアミン基をもつモノマーおよび/またはベンゾトリアゾール基を持つモノマーとを成分として含有するモノマー成分を用いて重合して得られた、シクロアルキル基とヒンダードアミン基および/またはベンゾトリアゾール基を有するアクリル系ポリマーであることが好ましい。

【0047】上記の配合割合のモノマー混合物を従来公知の重合法により重合することによりポリマーを製造することができる。中でも溶液重合法によるときは塗布する際に新たに溶剤にポリマーの溶解作業をすることが不要となり、界面活性剤などの余分の成分を含まないポリマー溶液として得られるので好ましい。有機溶剤の具体例としては、例えば以下のものが挙げられ、これらの1種または2種以上を使用しても良い。

【0048】芳香族炭化水素系溶剤として、トルエン、キシレン、ソルベッソ1000(丸善石油化学(株))、ソルベッソ1500(丸善石油化学(株))、ミネラルスピリットエステル系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート(セロソルブアセテート)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(クラレ、アーコソルブPMA)が挙げられる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられる。

【0049】また、アルコール系溶剤としてメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、(クラレ、商品名PGM)、プロピレングリコールモノエチルエーテル(クラレ、商品名PE)、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル(クラレ、商品名PTB)、3-メチル-3-メトキシブタノール(クラレ、商品名ソルフィット)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(クラレ、商品名D-PGM)が挙げられる。

【0050】エーテル系溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)

ブ)、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(エチルカルビトール)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)が挙げられる。その他の溶剤としてテトラヒドロフラン、N、N-ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、クロロホルム等が使用できる。

【0051】この場合に使用できる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合性単量体の総重量に対して0.05~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲で使用される。アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)(商品名ABN-E、日本ヒドラジン工業(株))、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(商品名AIBN、日本ヒドラジン工業(株))、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(商品名ABN-V、日本ヒドラジン工業(株))が挙げられる。パーオキサイド系開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド(商品名ナイパーBW、日本油脂(株))、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(商品名パーヘキサ3M、日本油脂(株))、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(商品名パーブチルO、日本油脂(株))が挙げられる。これらの重合開始剤は重合性単量体の総重量に対して0.05~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲で使用される。重合反応温度は常温~ほぼ200℃、好ましくは40~140℃程度である。

【0052】連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。その使用量は単量体全量に対して0.1~10重量%であるのが好ましい。

【0053】連鎖移動剤の具体例として、アルキルメルカプタン類としては、n-ブチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアシルメルカプタン、その他のメルカプタン類としては、チオグリコール酸、チオグリセロール、エチレンチオグリコール、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メルカプトエタノール、メルカプトグリセリン、メルカプトコハク酸、メルカプトプロピオン酸、その他、ジスルフィド、Dimethyl xanthogen disulfide、第2級アルコール、イソプロピルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロピルベンゼン、α-メチルスチレンダイマー、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1

ーペンテン、またハロゲン化合物として、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロブromoエタン、ブromoホルム等が挙げられる。

【0054】上記アクリル系ポリマー層をアルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間にもうけることで目的とする性能が得られるが、さらにイソシアネート基と反応させ架橋させることにより該ポリマー層に対して耐電解液性、耐熱性を付与する効果がある。

【0055】この場合は、イソシアネート基と反応させるためにポリマーの原料として水酸基含有重合性モノマーは必須の成分であり、モノマー成分中には少なくとも2.0~35重量%、好ましくは3.5~23重量%を配合して共重合体とする。2.0重量%未満の時は、得られるポリマー中の水酸基含有量が少なくなり、ポリイソシアネートとの反応性が低下して架橋密度が低くなり、目的とする接着性能が得られない。一方35重量%を超える多量では、ポリイソシアネートを配合した後の保存安定性が悪くなる。すなわち、本発明のアクリル系ポリマー層におけるポリマーが、アクリルポリオールであれば、上記のようにイソシアネート基と架橋させることができ、好ましい実施形態である。具体的には、本発明のアクリルポリオールとしては、水酸基含有重合性モノマーから選択される少なくとも1種を使用する。

【0056】上記処理に使用するイソシアネート基を有する化合物としては、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートであれば特に制限はない。例えば、トリメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらジイソシアネートの誘導体であるトリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット体、イソシアヌレート体Dおのアダクトポリイソシアネート化合物、さらにこれらのイソシアネート化合物のイソシアネート基を、ε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、オキシム、アルコール等の化合物でブロックしたブロックイソシアネート化合物等を挙げることができ、1種または2種以上の混合物として使用できる。

【0057】この場合ポリマー中の水酸基1当量に対して、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基として、0.5~2.0当量、好ましくは0.8~1.5当量を配合し架橋して用いる。この水酸基とイソシアネート基のウレタン化反応を促進するため、公知の触媒、例えばジラウリル酸ジ-n-ブチル錫等の有機錫化合物あるいは第三級アミン等を用いることが好ましい。なお得られたポリマーをアルミニウム箔に塗布するに際し、有機溶剤、充填材、レベリング剤、可塑剤、安定剤、染料、顔料など各種塗料用添加剤を適宜配合することもできる。

【0058】本発明の電子部品ケース用包材のアルミニ

ウム箔及びフィルム等の積層構成は、耐熱性樹脂延伸フィルムがアルミニウム箔の両側にあっても構わないが、少なくとも包材の外層（アルミニウム箔の未延伸フィルム層の反対側）に直接接着剤により積層することがアルミニウム箔のネッキングによる破断の機会を少なくするために必要である。アクリル系ポリマー層はアルミニウム箔と熱可塑性樹脂未延伸フィルム層の間に溶液として塗布コートするあるいはメルトコートするあるいは該樹脂のフィルムをドライラミネートするなどにより設ける。

【0059】熱可塑性樹脂未延伸フィルムはアクリル系ポリマー層を介して包材の最内層（電池ケースとした時にケースの内側になる）に設けられ、電子部品ケース用包材にヒートシール性を付与すると共に、ケースの耐薬品性を確保するために積層されていなければならない。これらの積層において、ポリアミドフィルムなどの耐熱性樹脂延伸フィルムをラミネートする場合には、ドライラミネート接着剤、好ましくはウレタン系ドライラミネート接着剤を使用して積層することが必要である。アルミニウム箔にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリレート共重合体（EAA）、アイオノマー樹脂等の熱可塑性樹脂未延伸フィルムをラミネートする時は、アクリル系ポリマー層を用いてラミネートする。

【0060】本発明の電子部品ケース用包材は、電池やキャパシタのサイズにもよるが、通常は耐熱性樹脂延伸フィルム、アルミニウム箔、アクリル系ポリオールからなるポリマー層及び熱可塑性樹脂未延伸フィルム等を組み合わせ（ドライラミネートも含めて）、その包材総厚を150 μm 以下に抑えて十分目的を達成できるので、性能的にそれ以上の厚さは避けることが好ましい。包材総厚を必要以上に厚くすることは容積エネルギー密度を低下させる。

【0061】本発明の電子部品ケース用包材を使用する時は、冷間の深絞り成形あるいは張り出し成形により生産性良く効率的に電子部品ケースを成形すること事ができ、かつヒートシールにより封止もできるため、従来封止のために必要としていた封止用の余分な面積、体積を必要とせず薄材料を用いてシャープな形状の電子部品ケースの成形が可能となった。このため、体積エネルギー密度、重量エネルギー密度の高い電池やキャパシタを作成することができた。電池ケースの製造方法としては特に限定する必要はなく、通常工程により成形することができる。冷間（常温）成形が可能であるため、加熱しないので成形時における加熱による延伸フィルムの配向性を損なったり、延伸フィルムの熱収縮に基づくアルミニウム箔と耐熱性樹脂延伸フィルムがデラミする危険がないため、シャープで強度の高い電池ケースが成形できる。なお必要な成形高さが高い時には多段成形法を使用して成形する。

【0062】更に本発明の電子部品ケース用包材は機械

的性質の方向性が少ないため、張り出し成形あるいは深絞り成形の成形高さが低い（5mm以下）場合には無潤滑で成形できる特徴がある。なおこの電子部品ケース用包材は、ヒートシール性、耐薬品性、成形性などに優れているので、電池ケース用のみならず医薬品、化粧品、写真用薬品その他腐食性の強い内容物あるいは有機溶剤を含む内容物のための容器用材料としても利用可能な包材である。

【0063】

【実施例】 実施例、比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお実施例および比較例に記載の「部」は「重量部」を示し、「%」は「重量%」を示す。

【0064】〔内面接着剤〕（アクリル系ポリマー）

（実施例1）温度計、窒素ガス導入管、滴下ロート、冷却器及び攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、溶媒として酢酸エチル55部を仕込み、80℃に昇温した。一方、ヒンダードアミン基含有重合性単量体として、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン3部、シクロアルキル基含有重合性単量体として、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール（以下「ベンゾトリアゾール（A）」と略記する。）1部、ヒドロキシエチルメタクリレート5部、その他の重合性単量体として、ブチルメタクリレート30部、メタクリル酸0.5部、ブチルアクリレート20.5部、及び重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下「開始剤」と略記す。）0.5部を混合した混合液を滴下ロートに入れ、窒素ガス気流下で攪拌しながら80℃で2時間かけて滴下し、さらに80℃に保持したまま4時間攪拌して共重合させた。

【0065】次いでこの共重合体溶液に架橋剤としての多官能イソシアネート（スミジュールN-3200；住友バイエルウレタン株式会社製）を、該共重合体の水酸基に対するイソシアネート基の当量比が1：1となる量だけ採取して配合し、さらに酢酸エチルを添加して希釈し粘度を調整した。得られた混合液を、アルミニウム箔に塗布し、100℃×20秒強制乾燥したのち、CPPあるいはアイオノマーフィルムと貼り合わせて試験片とした。表1に示す配合比で、実施例1と同様にしてアクリル系ポリマーを合成し、次いで多官能イソシアネートを配合し試験片とした。

【0066】（実施例1～6、比較例1）

（電子部品ケース用包材）下記に示す耐熱性樹脂延伸フィルム、熱可塑性樹脂未延伸フィルム等及びアルミニウム-鉄系合金のアルミニウム箔（AA規格 8079、O材）を用い、外面用接着剤としてウレタン系ドライラミネート接着剤〔東洋モートン株式会社製：AD502/CAT10〕を、内面用接着剤としてアクリル系ポリマーからなる接着剤を用いた。

【0067】なお下記のような略号を使用する。

2. Al : アルミニウム箔

1. 4方向とは、引張方向が任意の1方向に対し0°、45°、90°、135°の方向を意味する。

【0068】

3. ON①: ポリアミドフィルム

[引張強さ: 4方向=250N/mm²、265N/mm²、250N/mm²、245N/mm²)]、

[引張伸び: 4方向(162%、140%、153%、155%)]

4. ON②: ポリアミドフィルム

[引張強さ: 4方向=188N/mm²、235N/mm²、215N/mm²、195N/mm²)]、

[引張伸び: 4方向(121%、86%、99%、89%)]

5. ON③: ポリアミドフィルム

[引張強さ: 4方向=168N/mm²、135N/mm²、151N/mm²、144N/mm²)]、

[引張伸び: 4方向(112%、66%、89%、67%)]

【0069】

6. PET ①: ポリエステルフィルム

[引張強さ: 4方向=220N/mm²、245N/mm²、265N/mm²、221N/mm²)]、

[引張伸び: 4方向(122%、90%、105%、98%)]

7. LLDP E: 線状低密度ポリエチレンフィルム

【0070】8. CPP: 未延伸ポリプロピレンフィルム

9. IO : アイオノマー樹脂フィルム

10. ドライ: 外面用接着剤(ウレタン系接着剤)

アルミニウム箔と未延伸フィルム層の間に設けるアクリル系ポリマー層のモノマーの構成を表1に示す。

【0071】

【表1】

【0072】

	ポリマー 接 着 剤							接着剤
	実施例 1 及 び実施例 7	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6		
	接着剤 1	接着剤 2	接着剤 3	接着剤 4	接着剤 5	接着剤 6		
4-メタクロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-ヘキシ ン*(a)	3	0.5	--	--	1	1	接着剤 7	
シクロヘキシルメタクリレート (b)	40	30	30	--	30	30	ドライラ	
2-[2'ヒドロキシ-5'-(メタクロイルオキシエチル) フェニル]-2H-ベンゾ[1,2-b]ピリジン-6-ル(c)	1	--	--	--	0.5	1	ミネート 用ウレタ ン系接着 剤	
ヒドロキシエチルメタクリレート	5	10	10	10	2	1		
ブチルメタクリレート	20	20	20	20	26	26		
メタクリル酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
ブチルアクリレート	30.5	39	39.5	39.5	40	40.5		
メチルメタクリレート	--	--	--	30	--	--		

(ラミネート材の構成)

実施例 1 : ON①²⁵/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 1/CPP³⁰

(包材総厚 : 100 μm)

実施例 2 : ON②²⁵/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 2/IO⁵⁰

(包材総厚 : 120 μm)

実施例 3 : ON②²⁵/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 3/CPP³⁰

(包材総厚 : 100 μm)

実施例 4 : PET①¹⁶/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 4/CPP³⁰

(包材総厚 : 91 μm)

実施例 5 : ON②²⁵/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 5/CPP³⁰

(包材総厚 : 100 μm)

実施例 6 : PET①¹⁶/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 6/CPP³⁰

(包材総厚 : 91 μm)

実施例 7 : ON①²⁵/ドライ/A1⁴⁰/接着剤 1/LLDPE³⁰

(包材総厚 : 100 μm)

【0073】

比較例1：ON^{②5}／ドライ／A1⁴⁰／接着剤7／C P P³⁰

(包材総厚：100 μm)

【0074】(成形性の評価方法) 上記の電子部品ケース用包材を110mm×180mmのブランク形状にして、成形高さフリーのストレート金型にて張出し1段成形を行い、各包材の成形高さにより成形性を比較した。使用した金型のポンチ形状は、長辺60mm、短辺45mm、コーナーR=1~2mm、ポンチ肩R=1mm、ダイス肩R=0.5mmのものをを用いた。結果を表1に示す。

【0075】(シール性評価方法) 前記の方法で成形した角型容器に、電解液(ジメチルカーボネート+エチルカーボネート(DMC：EC=1：1)+リチウム塩)を注入し、ヒートシール後に容器を倒置し、60℃で1

月間保存し、シール漏れの有無を確認した。結果を表2に示す。

(水蒸気透過性評価方法) 前記の方法で成形した角型容器に電池を充填し、シールした後60°×90%RHの環境に7日間保存し、電解液中の水分量をカルフィッシャー法にて測定した。結果を表2に示す。

(耐電解液性評価方法) 電解液(ジメチルカーボネート：エチルカーボネート=1：1+Li塩)に常温で7日浸漬後のラミネート強度を測定した。

【0076】

【表2】

	成 形 高 さ		シール性 漏れの有無	水蒸気 透過性	耐電解液 性
	コーナーR2	コーナーR1			
実施例1	◎	○	漏れなし	◎	○
実施例2	○	△	漏れなし	◎	○
実施例3	○	△	漏れなし	◎	○
実施例4	○	△	漏れなし	○	○
実施例5	○	△	漏れなし	◎	○
実施例6	○	△	漏れなし	◎	△
実施例7	◎	○	漏れなし	◎	○
比較例1	×	×	漏れなし	×	△

【0077】ただし評価の基準は表3に示す。

【表3】

評 価	成 形 性	水 蒸 気 透 過 性	耐 電 解 液 性
◎	5mm以上	50ppm以下	ラミネート強度 変化なし
○	3~5mm	50~100ppm	ラミネート強度 保持率60%以上
△	2~3mm	100~300ppm	ラミネート強度 保持率30%以上
×	2mm未満	300ppm以上	ラミネート強度 デラミネート

【0078】

【発明の効果】本発明は、張り出し成形、深絞り成形などの加工性が優れていてシャープな形状の成形が可能であり、強度的にも高い性能を有し、アルミニウム箔と樹脂層との接着性も高く、耐水蒸気透過性、耐電解液透過性、成形性、ヒートシール性に優れ、腐食性の電解液などにも侵されることがない電子部品ケース用包材を開発すべく鋭意検討した結果、アルミニウム箔層と未延伸フィルム層の間にアクリル系ポリマー層を設けることで、目的を達成し、さらに、特定の構造を有するヒンダードアミン基、シクロアルキル基およびベンゾトリアゾール基から選ばれる少なくとも1種の有機基を有するポリマ

ーが著しい効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。特に耐熱性樹脂延伸フィルムを外層に、アルミニウム箔と熱可塑性樹脂未延伸フィルム層との間にアクリル系ポリマー層を設けたことにより、プレス加工時においてアルミニウム箔のネッキング破断を効果的に防止すると共に、耐水蒸気透過性、耐電解液透過性、成形性、ヒートシール性、機械的強度、高温保存性、耐薬品性の高い電池ケースが容易に製造できる。この電子部品ケース用包材を用いた電子部品ケースは、体積エネルギー密度、重量エネルギー密度が共に高く極めて効率の良い二次蓄電池用ケース、電気二重層コンデンサなどのキャパシタケースなどとして使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z
(72)発明者 田中 克美 東京都港区芝大門 1 - 13 - 9 昭和電工株式会社内		F ターム (参考)	4F100 AB02B AB10B AB31B AB33B AK01A AK01C AK04C AK07C AK25D AK41A AK46A AK51D
(72)発明者 青山 孝浩 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内			AK70C AL01C AL01D AL06D AL07C AT00A AT00C BA04 BA07 BA10A EJ05D EJ37A
(72)発明者 中▲崎▼ 三男 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内			GB15 JB01 JB16C JD05 JJ03A JK02A JK08A JL01 YY00A
			5H011 AA01 AA02 AA09 AA10 CC02 CC06 CC10 CC12 DD01 DD13 KK00 KK01
			5H029 AJ04 AJ11 AJ13 AJ14 AJ15 AM03 AM05 AM07 DJ02 DJ17 EJ01 EJ12 HJ00 HJ04